

19 **Federal Republic of Germany** 51 Int.Cl.⁵:
 German Patent Office **C 09 D 183/06**
 C 09 D 163/00
 C 09 D 7/12
 B 05 D 5/06
 B 05 D 7/02
 C 08 J 7/04
 G 02 B 1/10
 // C09D 183/07,
 183/08, C08G 77/14,
 77/38, 77/20, 77/22

12 **Offenlegungsschrift** (Unexamined Patent Application)
10 **DE 41 18 826 A 1**

21 File No.: P 41 18 826.8
22 Date of Filing: June 7, 1991
43 Date of Publication of Offenlegungsschrift: December 12, 1991

30 Union Priority: 32 33 31
 June 11, 1990 JP 2-152356 March 22, 1991 JP 3-58749

71 Applicant:
 Nippon ARC Co., Ltd., Ichihara, Chiba, JP

72 Inventor:
 Sawaragi, Fujio, Kanagawa, JP

74 Representatives:
 W. Kraus, Dipl.-Chem., Dr.rer.nat.; A. Weisert, Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; J. Spies,
 Dipl.-Phys., Patent Attorneys; F. Nielsen, Dr., Attorney, 8000 Munich

54 Coating Mass and Object Coated With It

57 Described is a coating composition that yields a transparent coating with high
 refraction index, excellent tinting properties, and good scratch resistance on a
 transparent, solid material. The coating composition contains:
 (A) 100 weight parts of a silicone compound containing an epoxy group or a
 partial hydrolysis product thereof,
 (B) 0 to 100 weight parts of an organic silicon compound or a partial hydrolysis
 product thereof,
 (C) a metal oxide sol containing 0 to 130 weight parts of at least one metal oxide
 selected from the group consisting of antimony oxide, tin oxide, and titanium
 oxide,

(D) 0.25 to 30 weight parts of a polybasic carboxylic acid or an acid anhydride thereof, or a bisphenol compound, and

(E) 0.01 to 30 weight parts of a hardening catalyst.

The invention further relates to a shaped object coated by coating a transparent, solid material with the above coating composition as a composition, which forms an applied layer.

Specification

The invention relates to a composition or mass (these terms are used synonymously) that yields a very scratch-resistant and transparent coating with high refraction index on the surface of a transparent, solid material, and in particular it relates to a transparent coating mass that can be used on synthetic lenses or plastic lenses.

Because of its light weight and excellent processing properties, plastic material is used as a transparent, solid substitute material for glass. But since the plastic material is softer than glass, it scratches easily. It is therefore known to form a clear or transparent coating layer on the surface of a solid, transparent material, such as a transparent plastic material or similar material, in order to protect the surface of the transparent, solid material and provide the surface with wear resistance. Japanese patent publication 37 142/1988, for example, discloses a method for coating a transparent, solid material with a metal oxide, such as antimony oxide or a similar oxide, and an organic silicon polymer. Japanese patent application 56 093/1989 discloses a method for coating a transparent, solid material with antimony oxide or aluminum acetate and a partial condensate of organic silicon compound.

Japanese patent publication Tokkai No. 80 359/1983 discloses a coating mass for use with a transparent, solid material, which is [missing verb in original] by addition of an alkyl, vinyl, or phenyl silanol partial condensate, a partial condensate of a silanol on epoxy base, and a crosslinking agent selected from polyfunctional carboxylic acids, polyfunctional carboxylic acid anhydrides, and polyfunctional imide to colloidal silicon oxide.

Japanese patent application Tokkai No. 3 06 477/1989 discloses a coating mass that can be used with a transparent, solid material and contains antimony oxide, aluminum oxide, aluminum dioxide sol, titanium dioxide sol, etc. and silane containing epoxy groups.

If the coating mass described in any of the above-mentioned publications is applied to transparent glass or plastic material with a high refraction index, interference edges resulting from the slight non-homogeneity in the thickness of the coating layer are observed when light is reflected, since the refraction index of the applied layer is relatively not high. In particular, the appearance of a lens is worsened, and if the above transparent, solid material is a lens for eyeglasses, such a lens does not have any commercial value.

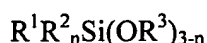
The coating layers obtained according to the above state of the art do not have good tinting properties. If a transparent, solid material containing such a layer is used for sunglasses or window glass, there are cases when the coating material cannot be tinted using generally used tinting agents.

The present invention is based on the objective of making available a coating mass or composition that results in a transparent coating layer with high refraction index,

excellent tinting properties, and high scratch resistance, and which can be used with a transparent, solid material.

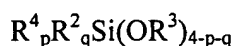
The above objective is realized in that a, for example, scratch-resistant coating mass is provided that results in a coating with a high refraction index on a transparent, solid material or molded body, which is coated with this coating mass as a coating layer that yields a layer on a transparent, solid material. The covering or coating mass contains the following components (A) to (E):

(A) 100 weight parts of a silicon compound containing an epoxy group, represented by the formula



wherein R^1 is a group, containing an epoxy group, with 2 to 12 carbon atoms, R^2 is an alkyl, alkenyl, halogenated alkyl group, each containing 1 to 6 carbon atoms, or a halogenated aryl group, R^3 is a hydrogen atom or an alkyl, acyl, or alkylacyl group, each containing 1 to 4 carbon atoms, and n is an integer number from 0 to 2, or a partial hydrolysis product thereof,

(B) 0 to 100 weight parts of an organic silicon compound with the general formula



wherein R^2 and R^3 have the definitions given under (A), R^4 is an alkyl or halogenated alkyl group with 1 to 4 carbon atoms, an aryl or halogenated aryl group with 6 to 12 carbon atoms, a methacrylic oxyalkylene group with 5 to 8 carbon atoms, a ureidoalkylene, aromatic ureidoalkylene, halogenated aromatic alkylene or mercaptoalkylene group with 2 to 10 carbon atoms, p is an integer number from 1 to 3, and q an integer number from 0 to 2, or a partial hydrolysis product thereof,

(C) a metal oxide sol containing 0 to 130 weight parts of at least one metal oxide, selected from the group consisting of antimony oxide, tin oxide, and titanium oxide,

(D) 0.25 to 30 weight parts of a polybasic carboxylic acid or one of its anhydrides or a bisphenol compound, and

(E) 0.01 to 30 weight parts of a hardening catalyst.

The silicon compound containing the epoxy group or its partial hydrolysis product used according to the invention as component (A) provides the coating with surface hardness. Because of the epoxy group it contains, component (A) is able to produce a hardened coating with high refraction index.

The quantity of component (A) used is 100 weight parts. The quantities of the following components (B) to (H) relate to 100 weight parts of component (A).

Component (B), i.e. the organic silicon compound, is used to give the hardened coating an improved surface hardness, similar to component (A). However, component (B) is not essential in the present invention. As an organic silicon compound, component (A) has sufficient shapeability for a hardened coating even when it is used alone. The quantity of component (B) used is 0 to 100 weight parts.

The metal oxide sol as component (C) is used to form a hardened coating with high transparency, high surface hardness, and a high refraction index. Antimony oxide (Sb_2O_5) sol, tin oxide (SnO_2) sol, and titanium oxide (TiO_2) sol can be used alone or as a mixture as component (C).

The dispersion medium for these sols is selected from water, alcoholic solvents, and aromatic, organic solvents. The quantity of component (C), i.e. of the metal oxide or metal oxides, as a dispersed phase is 0 to 130 weight parts.

The polybasic carboxylic acid or its anhydride or the bisphenol compound, i.e. component (D), is used as a crosslinking agent for the abovementioned silicon compound containing the epoxy group or its partial hydrolysis product as component (A), and the silicon compound or its partial hydrolysis product as component (B). Component (D) is further used in order to give the hardened coating a high refraction index. Component (D) must be compatible with each of the components in the coating fluid for the coating.

The polybasic carboxylic acid or its anhydride is selected, for example, from dicarboxylic acids, tricarboxylic acids, and tetracarboxylic acids. Of these, polycyclic aromatic dicarboxylic acids or their anhydrides are preferred, and a polycyclic halogenated aromatic dicarboxylic acid or its anhydride, such as naphthalene dicarboxylic acid, phenanthrene dicarboxylic acid, diphenyl dicarboxylic acid, diphenyl adipic acid (for example, 2,4-diphenyl hexanedioic acid) or dibenzoyl tartaric acid, are preferred. The above-mentioned polycyclic aromatic dicarboxylic acid or its anhydride, i.e. component (D), may contain substituents, except halogen atoms, at its benzene rings.

The above-mentioned polycyclic aromatic dicarboxylic acid or its anhydride are preferred, since they allow a high refraction index to be obtained. Component (D) is also selected from, among other dicarboxylic acids, tricarboxylic acids, and tetracarboxylic acids, such as itaconic acid, succinic acid, maleic acid, citric acid, tricarballic acid, etc., and their anhydrides. These carboxylic acids or their anhydrides can be used together with the above polycyclic aromatic dicarboxylic acid or its anhydride.

The bisphenol compound as component (D) is selected from bisphenol A, bisphenol B, thiobisphenol, etc., with the following formulas:

(bisphenol A type)

(bisphenol B type)

(X = Cl, Br, or I)

(thiobisphenol)

(X = Cl, Br, or I)

The amount of component (D) used is 25 to 30 weight parts.

The suitable weight ratio of either antimony oxide, tin oxide, and titanium oxide as metal oxide of component (C) related to the total sum of components (A), (B), and (D) is given in Table 1.

Table 1

Metal oxide component (C) / total sum of components (A), (B), and (D)	Weight ratio
Sb ₂ O ₃ / total sum of (A), (B), and (D)	5/95 – 65/35
SnO ₂ / total sum of (A), (B), and (D)	5/95 – 65/35
TiO ₂ / total sum of (A), (B), and (D)	5/95 – 35/65

The hardening catalyst as component (E) is used in the coating-forming reaction of component (A), component (B), component (C), and component (D). The hardening catalyst is selected, for example, from among alkali salts or ammonium salts of carboxylic acid, metal salts of acetyl acetone, primary, secondary, and tertiary amines, polyalkylene amine, sulfonic acid salts, magnesium perchlorate, ammonium perchlorate, etc. These compounds can be used in a mixture with an organic mercaptane or mercaptoalkyl silane. This component (E) can be stored separately from a mixture of the other mass components and can be added to the mixture just before the mixture is used. The quantity of component (E) used is 0.01 to 30 weight parts.

As component (F), 0.5 to 160 weight parts of the acidic catalyst for the hydrolysis of the silicon compounds used above as components (A) and (B) are used. Component (F) is selected from among formic acid, chloroacetic acid, acetic acid, and hydrochloric acid.

As a potential component (G), 180 to 1,900 weight parts of a solvent are used as a diluent for the coating fluid. The solvent is selected from among alcohols, ethers, aromatic hydrocarbons, esters, and ketones. If a silicon compound that is not a partial hydrolysis product is used as the above components (A) and (B), the silicon compound is partially hydrolyzed with water as component (G).

As component (H), a leveling agent and/or surface smoothing agent for the hardened coating can be used, and for this either a copolymer of polyoxyalkylene and polydimethyl

siloxane or a copolymer of polyoxyalkylene and a fluorocarbon can be used. The quantity of component (H) used is 0.01 to 7 weight parts.

In addition, as component (I), 0.1 to 2 weight parts, related to the total quantity of components (A) to (E), of a known antioxidant agent that also provides weathering stability can be used.

In the mass according to the invention, the ratio of the composition is selected so that the hardened coating has a refraction index of 1.50 to 1.63. The transparent, solid material in the present invention is selected from among acrylic polymers, urethane-based polymers, polycarbonate polymers, and acrylic carbonate polymers, and preferably such with a relatively high refraction index of 1.53 to 1.65. In the present invention, the mass and the transparent, solid material are used as a substrate in such a combination that the difference in the refraction index between the two is not more than 0.04, preferably not more than 0.03.

Component (A), i.e. the silicon compound containing the epoxy group or its partial hydrolysis product, is used as an essential component, and component (D) is used as a cross-linking agent for component (C), i.e. the sol of the metal oxide, component (A), i.e. the silicon compound containing the epoxy group or its partial hydrolysis product, and component (B), i.e. the silicon compound or its partial hydrolysis product, so that the hardened product of the above coating mass has a high refraction index.

In the coating mass according to the invention, the compound containing the epoxy group, which results in a relatively high refraction index, is used as organic silicon compound or its partial hydrolysis product. The antimony oxide sol, tin oxide sol, or titanium oxide sol, all of which result in a high refraction index, are used as metal oxide sol, and the polycyclic aromatic dicarboxylic acid, etc., is used as crosslinking agent for forming the hardened coating. This makes it possible to produce a hardened, transparent coating with high refraction index that has no interference edges and is highly resistant.

The hardened, transparent coating produced from the coating mass according to the invention furthermore improves the application possibilities and value of the transparent, solid material in sunglasses, as window glass, etc., because of its excellent tinting properties.

The following examples explain the invention:

Example 1

	Weight parts
3-Glycidoxypropyl-trimethoxy-silane	11.02
Distilled water	2.53
Acetic acid	1.67
(-)-Dibenzoyl-L-tartaric acid	2.53
Sodium acetate (10% aqueous solution)	1.69

Suncolloid AMT-130S (antimony pentoxide sol, 30% Sb ₂ O ₅ in methanol, produced by Nissan Chemical Industry, Ltd.)	60.13
Dow Corning 193 (polydimethyl-siloxane-polyoxyalkylene copolymer, 10% in n-butanol, produced by Dow Corning Co.)	0.15
Ethylene glycol monomethyl ether	<u>20.28</u>
Total	100.00

First the acetic acid is added to the distilled water, and while the resulting mixture is stirred, 3-glycidoxypentyl-trimethoxy-silane is added. The Suncolloid AMT-130S and ethylene glycol monomethyl ether are added, and the resulting mixture is stirred well. (-)-Dibenzoyl-L-tartaric acid is added, and the resulting mixture is stirred well until a homogeneous mixture forms. Sodium acetate is slowly added to the homogeneous mixture, and the resulting mixture is stirred well. Then Dow Corning 193 is added, and the resulting mixture is stirred well. A coating fluid is obtained.

The method for using the above coating fluid and the physical properties of the resulting, hardened coating will be described below. This also applies to all following examples and control examples.

Example 2

	Weight parts
3-Glycidoxypentyl-trimethoxy-silane	13.2
Suncolloid T-300 (tin oxide sol, 33% non-volatile content in water, produced by Nissan Chemical Industry, Ltd.)	28.1
2,2'-biphenyl dicarboxylic acid	5.5
Benzyl dimethylamine	0.9
Distilled water	13.4
Dow Corning 190 (polydimethyl-siloxane-polyoxyalkylene copolymer, 10% in n-butanol, produced by Dow Corning Co.)	0.1
Propylene glycol monomethyl ether	<u>38.8</u>
Total	100.00

3-Glycidoxypentyl-trimethoxy-silane is added to Suncolloid T-300, and the resulting mixture is stirred well. Then distilled water and propylene glycol monomethyl ether are added to the mixture, and the mixture is stirred well. Finally, 2,2'-biphenyl dicarboxylic acid is added, and the resulting mixture is stirred well until a homogeneous mixture forms. Benzyl dimethylamine is added to the homogeneous mixture, and the resulting mixture is stirred well. Dow Corning 190 is then added, and the resulting mixture is stirred well.

Example 3

	Weight parts
Tetraisopropyl titanate	13.91
Acetic acid	27.89
Distilled water	23.20
2-(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilane	17.52
4,4'-biphenyl dicarboxylic acid	4.03
N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylene triamine	2.70
Dow Corning 190 (polydimethyl-siloxane-polyoxyalkylene copolymer, 10% in n-butanol, produced by Dow Corning Co.)	0.10
Ethylene glycol monoethyl ether	<u>10.65</u>
Total	100.00

First the acetic acid and the distilled water are added to the tetraisopropyl titanate, and the resulting mixture is stirred well. 2-(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilane is added, and the resulting mixture is stirred well. Then the ethylene glycol monoethyl ether is added, and the resulting mixture is stirred well until a homogeneous mixture forms. N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylene triamine is added to the homogeneous mixture, and the resulting mixture is stirred well. Dow Corning 190 is added, and the resulting mixture is stirred well.

Example 4

	Weight parts
3-Glycidoxypropyl-trimethoxy-silane	16.37
Distilled water	3.73
Acetic acid	0.41
Itaconic acid	3.69
Sodium acetate (10% aqueous solution)	1.11
Suncolloid AMT-130S	45.35
Dow Corning 193 (polydimethyl-siloxane-polyoxyalkylene copolymer, 10% in n-butanol, produced by Dow Corning Co.)	0.45
Ethylene glycol monomethyl ether	<u>28.89</u>
Total	100.00

The acetic acid is added to the distilled water, and while the resulting mixture is stirred, 3-glycidoxypropyl-trimethoxy-silane is added. Then Suncolloid AMT-130S and ethylene glycol monomethyl ether are added, and the resulting mixture is stirred well. The itaconic acid is added, and the resulting mixture is stirred well until a homogeneous mixture forms. Sodium acetate is slowly added to the homogeneous mixture, and the resulting mixture is stirred well. Dow Corning 193 is then added, and the resulting mixture is stirred well.

Example 5

	Weight parts
3-Glycidoxypentyl-trimethoxy-silane	12.50
Methyltrimethoxysilane	4.40
Distilled water	2.51
Acetic acid	0.36
2,2'-biphenyl dicarboxylic acid	3.59
Sodium acetate (10% aqueous solution)	2.39
Suncolloid AMT-130S	43.21
Dow Corning 190 (10% in n-butanol)	0.15
Ethylene glycol monoethyl ether	<u>30.89</u>
Total	100.00

The acetic acid is added to the distilled water, and while the resulting mixture is stirred, 3-glycidoxypentyl-trimethoxy-silane and methyltrimethoxysilane are added. Then Suncolloid AMT-130S and ethylene glycol monomethyl ether are added, and the resulting mixture is stirred well. 2,2'-biphenyl dicarboxylic acid is then added, and the resulting mixture is stirred well until a homogeneous mixture forms. Sodium acetate is slowly added to the homogeneous mixture. Dow Corning 190 is then added, and the resulting mixture is stirred well.

Example 6

	Weight parts
3-Glycidoxypentyl-trimethoxy-silane	16.0
Distilled water	3.7
Acetic acid	0.4
2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A)	3.7
Ammonium perchlorate (10% aqueous solution)	0.4
Suncolloid AMT-130S	50.0
Dow Corning 190 (10% in n-butanol)	0.4
Isopropyl alcohol	<u>25.4</u>
Total	100.00

The acetic acid is added to the distilled water, and while the resulting mixture is stirred, 3-glycidoxypentyl-trimethoxy-silane is added. Then Suncolloid AMT-130S and isopropyl alcohol are added, and the resulting mixture is stirred well. Bisphenol A is then added, and the resulting mixture is stirred well until a homogeneous mixture forms. An aqueous ammonium perchlorate solution and Dow Corning 190 are added, and the resulting mixture is stirred well.

Example 7

Weight parts

3-Glycidoxypopyl-trimethoxy-silane	27.5
Distilled water	6.3
Acetic acid	0.6
4,4'-Biphenyl dicarboxylic acid	6.3
Dibenzylamine	4.2
Dow Corning 190 (10% in n-butanol)	0.4
Ethylene glycol monoethyl ether	<u>54.7</u>
Total	100.00

The acetic acid is added to the distilled water, and while the resulting mixture is stirred, 3-glycidoxypopyl-trimethoxy-silane is added. Then ethylene glycol monoethyl ether is added and the resulting mixture is stirred well. 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid is then added and the resulting mixture is stirred well until a homogeneous mixture forms. Dibenzylamine is slowly added and the resulting mixture is stirred well. Then Dow Corning 190 is added, and the resulting mixture is stirred well.

Example 8

	Weight parts
3-Glycidoxypopyl-trimethoxy-silane	32.0
Distilled water	7.4
Acetic acid	0.8
2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A)	7.4
Magnesium perchlorate (10% aqueous solution)	0.6
Dow Corning 190 (10% in n-butanol)	0.4
Isopropyl alcohol	<u>51.4</u>
Total	100.00

The acetic acid is added to the distilled water, and while the resulting mixture is stirred, 3-glycidoxypopyl-trimethoxy-silane is added. Then isopropyl alcohol is added, and the resulting mixture is stirred well. Bisphenol A is then added, and the resulting mixture is stirred well until a homogeneous mixture forms. An aqueous magnesium perchlorate solution and Dow Corning 190 are added while forming a homogeneous mixture.

Control Example

	Weight parts
3-Glycidoxypopyl-trimethoxy-silane	9.8
Methyltrimethoxy silane	13.0
Acetic acid	1.4
Itaconic acid	2.4
Nalcoag 1041 (silicon dioxide sol, 35% solid content in water, produced by Nalco Chemical Co.)	47.4
Acetyl acetone aluminum salt	1.1
Ethylene glycol monoethyl ether	<u>24.9</u>

Total 100.00

The acetic acid is added to a dispersion of the silicon dioxide sol in water, and while the resulting mixture is stirred, 3-glycidoxypropyl-trimethoxy-silane and methyltrimethoxy silane are added. Then half of the ethylene glycol monoethyl ether is added. Then the itaconic acid is added, and the resulting mixture is stirred well until a homogeneous mixture forms. Acetyl acetone aluminum salt is dissolved in the remaining half of the ethylene glycol monoethyl ether, and this mixture is added to the above homogeneous mixture. The resulting mixture is thoroughly stirred.

Use on Lenses and Properties of the Coating

(1) Substrate with high refraction index

(i) Lens substrate A

A liquid mixture containing 20 weight parts 2-chlorophenyl maleimide, 20 weight parts 2,2-bis(3,5-dibromo-4-methacryloyloxyphenyl)propane, 30 weight parts tribromo-phenyl methacrylate, 25 weight parts diallyl isophthalate, 5 weight parts tetraethylene glycol dimethacrylate, 1 weight part 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole as an ultraviolet light absorption agent and 2 weight parts t-butylperoxy(2-ethylhexanoate) as radical polymerization initiator is shaped according to a method known per se ($N_d = 1.595$).

(ii) Lens substrate B

Lenses are shaped by forming MR-6 (a urethane-based polymer with high refraction index), produced by Mitsui Toatsu Chemicals Inc. ($N_d = 1.594$).

(2) Use of the coating fluids

(i) Lens substrates A and B are immersed into an 8% aqueous NaOH solution for 30 minutes, washed thoroughly with water, and dried.

(ii) Each of the coating fluids is used for coating by immersing the substrates up to an application speed of 25 cm/min for coating.

(iii) The substrates are dried for about 20 minutes at room temperature and hardened at 120°C heat for 60 min.

(3) Method for measuring the refraction index

The measurement was performed using an Abbe refractometer and an actually known method.

(4) Method for measuring the coating thickness

Measured using a spectrophotometer and an actually known method.

(5) Cross-section test

Performed according to the cross-section adhesion test JIS K5400.

(6) Steel wool test

The coated samples are abraded with steel wool No. 0000 for a relative comparison.

Table 2 shows the results of the test performed for the above-described coatings.

Table 2

Lens substrate	Coating thickness (μm)	Refraction index (Nd)	Interference edges	Cross-section	Steel wool	
Example 1	A	4.5	1.58	○	100/100	a
	B	4.5		○	ditto	
Example 2	A	4.0	1.59	○	ditto	a
	B	4.0		○	ditto	
Example 3	A	4.3	1.58	○	ditto	b
	B	4.3		○	ditto	
Example 4	A	4.0	1.56	Δ	ditto	a
	B	4.0		Δ	ditto	
Example 5	A	4.4	1.57	○ - Δ	ditto	
	B	4.4		○ - Δ	ditto	
Example 6	A	4.2	1.57	○ - Δ	ditto	a
	B	4.2		○ - Δ	ditto	
Example 7	A	4.4	1.56	Δ	ditto	b
	B	4.4		Δ	ditto	
Example 8	A	4.3	1.55	Δ	ditto	b
	B	4.3		Δ	ditto	
Control example	A	4.5	1.47	x	ditto	a
	B	4.5		x	ditto	

Evaluation of interference edges:

○: None observed

○ - Δ: Very slight observed

Δ: Slight observed

x: Clearly visible

Evaluation with steel wool:

a: Excellent

b: To certain extent unsatisfactory

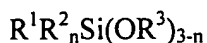
In addition, the coating fluid obtained according to Example 4 is applied to a lens substrate B and is hardened according to the process described above. The tinting properties of the resulting lens were determined according to the following method: A 1% aqueous solution of BPI Sun Brown is heated to 90°C, and the above lens is

immersed for 10 minutes into this solution, removed, and washed with water. The lens showed 35% permeability of visible light and adequate tinting properties.

Claims

1. Scratch resistant coating composition able to yield a coating with a high refraction index on a transparent, solid material, **characterized in that** the coating composition contains the following components (A) to (E):

(A) 100 weight parts of a silicon compound containing an epoxy group with the general formula



wherein R^1 is a group, containing an epoxy group, with 2 to 12 carbon atoms, R^2 is an alkyl, alkenyl, halogenated alkyl group, each containing 1 to 6 carbon atoms, or a halogenated aryl group, R^3 is a hydrogen atom or an alkyl, acyl, or alkylacyl group, each containing 1 to 4 carbon atoms, and n is an integer number from 0 to 2, or a partial hydrolysis product thereof,

(B) 0 to 100 weight parts of an organic silicon compound with the general formula



wherein R^2 and R^3 have the definitions given under (A), R^4 is an alkyl or halogenated alkyl group with 1 to 4 carbon atoms, an aryl or halogenated aryl group with 6 to 12 carbon atoms, a methacrylic oxyalkylene group with 5 to 8 carbon atoms, or a ureidoalkylene, aromatic ureidoalkylene, halogenated aromatic alkylene or mercaptoalkylene group with 2 to 10 carbon atoms, p is an integer number from 1 to 3, and q an integer number from 0 to 2, or a partial hydrolysis product thereof,

(C) a metal oxide sol containing 0 to 130 weight parts of at least one metal oxide, selected from the group consisting of antimony oxide, tin oxide, and titanium oxide,

(D) 0.25 to 30 weight parts of a polybasic carboxylic acid or one of its anhydrides or a bisphenol compound, and

(E) 0.01 to 30 weight parts of a hardening catalyst.

2. Composition according to Claim 1, characterized in that component (D) is a polycyclic aromatic dicarboxylic acid or anhydride thereof, or a polycyclic halogenated aromatic dicarboxylic acid or acid anhydride thereof.

3. Shaped body, characterized in that it has been coated by coating a transparent, solid material with a coating composition according to one of Claims 1 or 2 as a layer-forming component.

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 41 18 826 A 1

21 Aktenzeichen: P 41 18 826.8
22 Anmeldetag: 7. 6. 91
43 Offenlegungstag: 12. 12. 91

51 Int. Cl. 5:
C 09 D 183/06
C 09 D 163/00
C 09 D 7/12
B 05 D 5/06
B 05 D 7/02
C 08 J 7/04
G 02 B 1/10
// C 09 D 183/07,
183/08, C 08 G 77/14,
77/38, 77/20, 77/22

DE 41 18 826 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31
11.06.90 JP 2-152356 22.03.91 JP 3-58749

71 Anmelder:
Nippon ARC Co., Ltd, Ichihara, Chiba, JP

74 Vertreter:
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys.,
Pat.-Anwälte; Nielsen, F., Dr., Rechtsanw., 8000
München

72 Erfinder:
Sawaragi, Fujio, Kanagawa, JP

54 Überzugsmasse und damit beschichteter Gegenstand

57 Es wird eine Beschichtungszusammensetzung beschrieben, die einen transparenten Überzug mit hohem Brechungsindex, ausgezeichneten Färbereigenschaften und guter Kratzbeständigkeit auf einem transparenten festen Material ergibt. Die Überzugszusammensetzung enthält:
(A) 100 Gew.-Teile einer Epoxygruppe enthaltenden Siliziumverbindung oder ein Partialhydrolyseprodukt davon,
(B) 0 bis 100 Gew.-Teile einer Organosiliziumverbindung oder eines Partialhydrolyseprodukts davon,
(C) ein Metalloxid, welches 0 bis 130 Gew.-Teile von mindestens einem Metalloxid, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Antimonoxid, Zinnoxid und Titanoxid, enthält,
(D) 0,25 bis 30 Gew.-Teile einer polybasischen Carbonsäure oder einem Säureanhydrid davon, oder eine Bisphenolverbindung, und
(E) 0,01 bis 30 Gew.-Teile eines Härtungskatalysators.
Die Erfindung betrifft weiterhin einen geformten Gegenstand, der durch Beschichtung eines transparenten festen Materials mit der obigen Beschichtungszusammensetzung als Komponente, die eine aufgelagerte Schicht bildet, beschichtet worden ist.

DE 41 18 826 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung bzw. Masse (diese Ausdrücke werden synonym verwendet), die einen sehr kratzbeständigen und transparenten Überzug mit hohem Brechungsindex auf der Oberfläche eines transparenten festen Materials ergibt, und insbesondere betrifft sie eine transparente Überzugsmasse, die in Kunststofflinsen bzw. plastischen Linsen verwendet werden kann.

Kunststoffmaterial wird als transparentes festes Ersatzmaterial für Glas, bedingt durch sein leichtes Gewicht und seine ausgezeichnete Verarbeitbarkeit, verwendet. Da jedoch das Kunststoffmaterial weicher als Glas ist, wird es leicht verkratzt. Es ist daher bekannt, eine durchsichtige oder transparente Überzugsschicht auf der Oberfläche eines festen transparenten Materials, wie einem transparenten Kunststoffmaterial oder einem ähnlichen Material, zu bilden, um die Oberfläche des transparenten festen Materials zu schützen und der Oberfläche Abnutzungsbeständigkeit zu verleihen. Beispielsweise wird in der japanischen Patentpublikation 37 142/1988 ein Verfahren zur Beschichtung eines transparenten festen Materials mit einem Metalloxid, wie Antimonoxid oder einem ähnlichen Oxid und einem organischen Siliziumpolymeren beschrieben. In der japanischen Patentanmeldung 56 093/1989 wird ein Verfahren zur Beschichtung eines transparenten festen Materials mit Antimonoxid oder Aluminiumacetat und einem Partialkondensat von organischer Siliziumverbindung beschrieben.

In der japanischen Patentpublikation Tokkai Nr. 80 359/1983 wird eine Beschichtungsmasse für die Verwendung bei einem transparenten festen Material beschrieben, die durch Zugabe von Alkyl-, einem Vinyl- oder Phenylsilanol-Partialkondensat, ein Partialkondensat von einem Silanol auf Epoxy-Grundlage und einem Vernetzungsmittel, ausgewählt unter polyfunktionellen Carbonsäuren, polyfunktionellen Carbonsäureanhydriden und polyfunktionellem Imid zu kolloidalem Siliziumdioxid beschrieben.

In der japanischen Patentanmeldung Tokkai, Nr. 3 06 477/1989 wird eine Überzugsmasse beschrieben, die bei einem transparenten festen Material verwendet werden kann, und die Antimonoxid, Aluminiumdioxidsol, Titandioxidsol usw., und ein Epoxygruppen enthaltendes Silan enthält.

Wird die Überzugsmasse, die in irgendeiner der obengenannten Literaturstellen beschrieben wird, auf transparentes Glas oder Kunststoffmaterial mit hohem Brechungsindex aufgetragen, werden Interferenzränder, bedingt durch die geringe Nichteinheitlichkeit in der Dicke der Überzugsschicht beobachtet, wenn Licht reflektiert wird, da der Brechungsindex der aufgetragenen Schicht relativ nicht hoch ist. Insbesondere wird das Aussehen einer Linse verschlechtert, und eine solche Linse besitzt keinen Handelswert, wenn das obige transparente feste Material eine Linse für Brillen ist.

Die Beschichtungsschichten, die gemäß dem obigen Stand der Technik erhalten werden, besitzen keine guten Färbungseigenschaften. Wird ein transparentes festes Material, das eine solche Schicht enthält, für Sonnengläser oder Fensterglas verwendet, gibt es Fälle, wo das Beschichtungsmaterial nicht mit den allgemein üblichen Farbstoffen gefärbt werden kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtungsmasse bzw. -zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die eine transparente Überzugsschicht mit hohem Brechungsindex, ausgezeichneten Färbeseigenschaften und hoher Kratzbeständigkeit ergibt, und die bei einem transparenten festen Material verwendet werden kann.

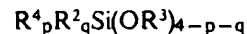
Die obige Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine beispielsweise kratzbeständige Überzugsmasse zur Verfügung gestellt wird, die einen Überzug mit hohem Brechungsindex auf einem transparenten festen Material oder einem Formkörper ergibt, der mit dieser Beschichtungsmasse als Beschichtungsschicht, die eine Schicht auf einem transparenten festen Material ergibt, überzogen ist. Die Beschichtungs- bzw. Überzugsmasse enthält die folgenden Bestandteile (A) bis (E):

(A) 100 Gew.-Teile einer Epoxygruppe enthaltenden Siliziumverbindung, die durch die folgende Formel



dargestellt wird, worin R^1 eine Epoxygruppe enthaltende Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, R^2 eine Alkyl-, Alkenyl-, halogenierte Alkylgruppe, die je 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten oder eine halogenierte Arylgruppe bedeutet, R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Acyl- oder Alkylacylgruppe, die je 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, bedeutet, und n eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, oder ein Partialhydrolyseprodukt davon,

(B) 0 bis 100 Gew.-Teile einer Organosiliziumverbindung der allgemeinen Formel



worin R^2 und R^3 die bei (A) gegebenen Definitionen besitzen, R^4 eine Alkyl- oder halogenierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder halogenierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Methacryloxyalkylengruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Ureidoalkylen-, aromatische Ureidoalkylen-, halogenierte aromatische Alkylen- oder Mercaptoalkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, p eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und q eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, oder ein Partialhydrolyseprodukt davon,

(C) ein Metalloxidsol, welches 0 bis 130 Gew.-Teile von mindestens einem Metalloxid, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Antimonoxid, Zinnoxid und Titanoxid besteht, enthält,

(D) 0,25 bis 30 Gew.-Teile einer polybasischen Carbonsäure oder einer ihrer Anhydride, oder eine Bisphenolverbindung, und

(E) 0,01 bis 30 Gew.-Teile eines Härtungskatalysators.

Die Epoxygruppe enthaltende Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt, die als Komponente (A)

erfindungsgemäß verwendet wird, verleiht dem Überzug Oberflächenhärte. Die Komponente (A) kann einen gehärteten Überzug mit hohem Brechungsindex, bedingt durch die in ihr enthaltene Epoxygruppe, ergeben.

Die Menge der Komponente (A), die verwendet wird, beträgt 100 Gew.-Teile. Die Mengen der folgenden Komponenten (B) bis (H) beziehen sich auf 100 Gew.-Teile der Komponente (A).

Die Komponente (B), nämlich die Organosiliziumverbindung, wird verwendet, um dem gehärteten Überzug eine verbesserte Oberflächenhärte zu verleihen, ähnlich wie die Komponente (A). Jedoch ist die Komponente (B) bei der vorliegenden Erfindung nicht wesentlich. Als Organosiliziumverbindung besitzt die Komponente (A) eine ausreichende Verformbarkeit für einen gehärteten Überzug, selbst wenn sie alleine verwendet wird. Die Menge der Komponente (B), die verwendet wird, beträgt 0 bis 100 Gew.-Teile.

Das Metalloxid als Komponente (C) wird verwendet, um einen gehärteten Überzug mit hoher Transparenz, hoher Oberflächenhärte und hohem Brechungsindex zu bilden. Als Komponente (C) können Antimonoxid-(Sb₂O₃)-sol, Zinnoxid-(SnO₂)-sol und Titanoxid-(TiO₂)-sol alleine oder im Gemisch verwendet werden.

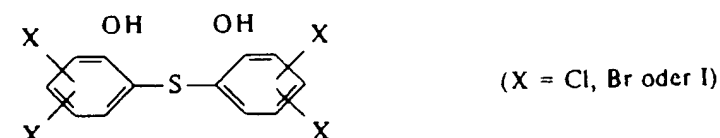
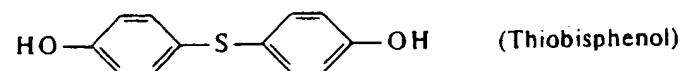
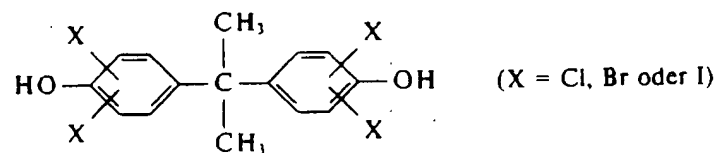
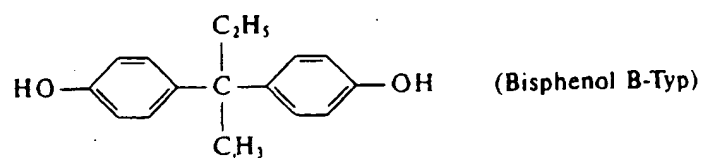
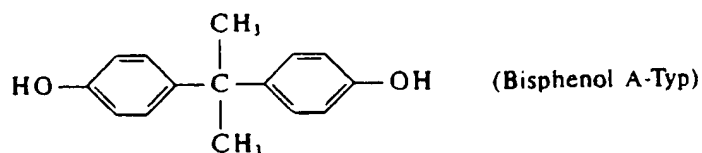
Das Dispersionsmedium für diese Sole wird ausgewählt unter Wasser, alkoholischen Lösungsmitteln und aromatischen organischen Lösungsmitteln. Die Menge der Komponente (C), nämlich des Metalloxids bzw. der Metalloxide, als dispergierte Phase beträgt 0 bis 130 Gew.-Teile.

Die polybasische Carbonsäure oder ihr Anhydrid, oder die Bisphenolverbindung, nämlich die Komponente (D), wird als Vernetzungsmittel für die obenerwähnte Epoxygruppe enthaltende Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt als Komponente (A) und die Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt als Komponente (B) verwendet. Weiterhin wird die Komponente (D) verwendet, um dem gehärteten Überzug einen hohen Brechungsindex zu verleihen. Die Komponente (D) muß mit jeder der Komponenten in der Überzugsflüssigkeit für den Überzug verträglich sein.

Die polybasische Carbonsäure oder ihr Anhydrid wird beispielsweise ausgewählt unter Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren. Von diesen sind polycyclisch aromatische Dicarbonsäuren oder ihre Anhydride bevorzugt, und eine polycyclische halogenierte aromatische Dicarbonsäure oder ihr Anhydrid, wie Naphthalendicarbonsäure, Phenanthrendicarbonsäure, Diphenyldicarbonsäure, Diphenyladipinsäure (beispielsweise 2,4-Diphenylhexandisäure) oder Dibenzoylweinsäure, bevorzugt. Die obenerwähnte polycyclische aromatische Dicarbonsäure oder ihr Anhydrid, nämlich die Komponente (D), kann Substituenten, außer den Halogenatomen, an ihren Benzolringen enthalten.

Die obige polycyclische aromatische Dicarbonsäure oder ihr Anhydrid sind bevorzugt, da ein hoher Brechungsindex erhalten werden kann. Die Komponente (D) wird ebenfalls ausgewählt unter anderen Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren, wie Itaconsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Tricarballesäure usw., und ihren Anhydriden. Diese Carbonsäuren oder ihre Anhydride können zusammen mit der obigen polycyclischen aromatischen Dicarbonsäure oder ihr Anhydrid verwendet werden.

Die Bisphenolverbindung als Komponente (D) wird ausgewählt unter Bisphenol A, Bisphenol B, Thiobisphenol usw., der folgenden Formeln:



Die Menge der Komponente (D), die verwendet wird, beträgt 25 bis 30 Gew.-Teile.

Das geeignete Gewichtsverhältnis von jeweils Antimonoxid, Zinnoxid und Titanoxid als Metalloxid der Komponente (C), bezogen auf die Gesamtsumme der Komponenten (A), (B) und (D), ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Metalloxid Komponente (C) / Gesamtsumme der Komponenten (A), (B) und (D)	Gewichtsverhältnis
Sb ₂ O ₅ / Gesamtsumme von (A), (B) und (D)	5/95 — 65/35
SnO ₂ / Gesamtsumme von (A), (B) und (D)	5/95 — 65/35
TiO ₂ / Gesamtsumme von (A), (B) und (D)	5/95 — 35/65

Der Härtungskatalysator als Komponente (E) wird in der beschichtungsbildenden Reaktion der Komponente (A), der Komponente (B), der Komponente (C) und der Komponente (D) verwendet. Der Härtungskatalysator wird beispielsweise ausgewählt unter Alkalimetallsalzen oder Ammoniumsalzen von Carbonsäure, Metallsalzen von Acetylaceton, primären, sekundären und tertiären Aminen, Polyalkylenamin, Sulfonsäuresalzen, Magnesiumperchlorat, Ammoniumperchlorat usw. Diese Verbindungen können im Gemisch mit einem organischen Mercaptan oder Mercaptoalkylsilan verwendet werden. Diese Komponente (E) kann von einem Gemisch der anderen Komponenten in der Masse getrennt aufbewahrt werden und dem Gemisch zugegeben werden, gerade bevor das Gemisch angewendet wird. Die Menge an Komponente (E), die verwendet wird, beträgt 0,01 bis 30 Gew.-Teile.

Als Komponente (F) werden 0,5 bis 160 Gew.-Teile des sauren Katalysators für die Hydrolyse der Siliziumverbindungen als obige Komponenten (A) und (B) verwendet. Die Komponente (F) wird ausgewählt unter Ameisensäure, Chloressigsäure, Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Als gegebenenfalls vorhandene Komponente (G) werden 180 bis 1900 Gew.-Teile eines Lösungsmittels als Verdünnungsmittel für die Beschichtungsflüssigkeit verwendet. Das Lösungsmittel wird ausgewählt unter Alkoholen, Ethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Estern und Ketonen. Wenn eine Siliziumverbindung, die nicht das Partialhydrolyseprodukt ist, als obige Komponenten (A) und (B) verwendet wird, wird die Siliziumverbindung teilweise mit Wasser als Komponente (G) hydrolysiert.

Als Komponente (H) kann ein Egalisierungsmittel und/oder Oberflächenglättungsmittel für den gehärteten Überzug verwendet werden und man kann entweder ein Copolymeres aus Polyoxyalkylen und Polydimethylsiloxan oder ein Copolymeres aus Polyoxyalkylen und Fluorkohlenwasserstoff verwenden. Die Menge der Komponente (H), die verwendet wird, beträgt 0,01 bis 7 Gew.-Teile.

Als Komponente (I) können außerdem 0,1 bis 2 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) bis (E), eines bekannten Antioxidants- und Bewitterungsstabilität verleihenden Mittels verwendet werden.

In der erfindungsgemäßen Masse wird das Verhältnis der Zusammensetzung so ausgewählt, daß der gehärtete Überzug einen Brechungsindex von 1,50 bis 1,63 besitzt. Das transparente feste Material wird bei der vorliegenden Erfindung unter acrylischen Polymeren, Polymeren auf Urethanbasis, Polycarbonatpolymeren und Acrylcarbonatpolymeren, und bevorzugt sind solche mit einem relativ hohen Brechungsindex von 1,53 bis 1,65. Bei der vorliegenden Erfindung werden die Masse und das transparente feste Material als Substrat in solcher Kombination verwendet, daß der Unterschied im Brechungsindex zwischen den beiden nicht mehr als 0,04, bevorzugt nicht mehr als 0,03, beträgt.

Die Komponente (A), d. h. die Epoxygruppe enthaltende Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt wird als wesentliche Komponente verwendet, und die Komponente (D) wird als Vernetzungsmittel für die Komponente (C), d. h. das Sol des Metalloxids, die Komponente (A), d. h. die Epoxygruppe enthaltende Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt und die Komponente (B), d. h. die Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt verwendet, wodurch das gehärtete Produkt der obigen Überzugsmasse einen hohen Brechungsindex erhält.

In der erfindungsgemäßen Überzugsmasse wird die Epoxygruppe enthaltende Verbindung, die einen relativ hohen Brechungsindex ergibt, als organische Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt verwendet. Das Antimonoxidsol, das Zinnoxidsol oder das Titandioxidsol, die alle einen hohen Brechungsindex ergeben, wird als Metalloxidsol verwendet, und die polycyclische aromatische Dicarbonsäure usw. wird als Vernetzungsmittel für die Bildung des gehärteten Überzugs verwendet. Dadurch wird es möglich, einen gehärteten transparenten Überzug mit hohem Brechungsindex herzustellen, der keine Interferenzränder aufweist und der eine hohe Beständigkeit besitzt.

Der gehärtete transparente Überzug, der aus der erfindungsgemäßen Überzugsmasse hergestellt wird, verbessert weiterhin die Verwendungsmöglichkeiten und den Wert des transparenten festen Materials in Sonnengläsern, als Fensterglas, usw., bedingt durch die ausgezeichneten Farbeigenschaften.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

	Gew.-Teile	
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	11,02	5
Destilliertes Wasser	2,53	
Eisessig	1,67	
(-)-Dibenzoyl-L-Weinsäure	2,53	
Natriumacetat (10%ige wäßrige Lösung)	1,69	
Suncolloid AMT-130S (Antimonpentoxidsol, 30% Sb ₂ O ₅ in Methanol, hergestellt von Nissan Chemical Industry, Ltd.)	60,13	10
Dow Corning 193 (Polydimethylsiloxanpolyoxyalkylencopolymer, 10% in n-Butanol, hergestellt von Dow Corning Co.)	0,15	
Ethylenglykolmonomethylether	20,28	15
Insgesamt	100,00	

Zuerst wird der Eisessig zu dem destillierten Wasser zugegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, wird 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan zugefügt. Dann werden Suncolloid AMT-130S und Ethylenglykolmonomethylether zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. (-)-Dibenzoyl-L-Weinsäure wird zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich eine homogene Mischung bildet. Natriumacetat wird allmählich zu dem homogenen Gemisch zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dow Corning 193 wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Es wird eine Überzugsflüssigkeit erhalten.

Das Anwendungsverfahren der obigen Überzugsflüssigkeit und die physikalischen Eigenschaften des entstehenden gehärteten Überzugs werden im folgenden angegeben. Dies gilt auch für alle folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele.

Beispiel 2

	Gew.-Teile	
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	13,2	
Suncolloid T-300 (Zinnoxidsol, 33% nichtflüchtiger Gehalt in Wasser, hergestellt von Nissan Chemical Industry, Ltd.)	28,1	35
2,2'-Biphenyldicarbonsäure	5,5	
Benzyltrimethylamin	0,9	
Destilliertes Wasser	13,4	40
Dow Corning 190 (Polydimethylsiloxanpolyoxyalkylencopolymer, 10% in n-Butanol, hergestellt von Dow Corning Co.)	0,1	
Propylenglykolmonomethylether	38,8	
Insgesamt	100,00	

3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan wird zu Suncolloid T-300 gegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dann werden destilliertes Wasser und Propylenglykolmonomethylether zu dem Gemisch gegeben, und das Gemisch wird gut gerührt. Schließlich wird die 2,2'-Biphenyldicarbonsäure zugegeben, und das entstehende Gemisch wird, bis sich ein homogenes Gemisch bildet, gut gerührt. Benzyltrimethylamin wird zu dem homogenen Gemisch gegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dow Corning 190 wird weiterhin zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

Beispiel 3

	Gew.-Teile	
Tetraisopropyltitanat	13,91	
Eisessig	27,89	
Destilliertes Wasser	23,20	
2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan	17,52	60
4,4'-Biphenyldicarbonsäure	4,03	
N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin	2,70	
Dow Corning 190 (Polydimethylsiloxanpolyoxyalkylencopolymer, 10% in n-Butanol, hergestellt von Dow Corning Co.)	0,10	
Ethylenglykolmonoethylether	10,65	65
Insgesamt	100,00	

Zuerst werden der Eisessig und das destillierte Wasser zu Tetraisopropyltitanat gegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan wird zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Schließlich wird Ethylenglykolmonoethylether zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. 4,4'-Biphenyldicarbonsäure wird zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt bis sich ein homogenes Gemisch bildet. N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin wird zu dem homogenen Gemisch zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dow Corning 190 wird zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

Beispiel 4

	Gew.-Teile
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	16,37
Destilliertes Wasser	3,73
Eisessig	0,41
Itaconsäure	3,69
Natriumacetat (10%ige wäßrige Lösung)	1,11
Suncolloid AMT-130S	45,35
Dow Corning 193 (Polydimethylsiloxanpolyoxyalkylencopolymer, 10% in n-Butanol, hergestellt von Dow Corning Co.)	0,45
Ethylenglykolmonoethylether	<u>28,89</u>
Insgesamt	100,00

Der Eisessig wird zu dem destillierten Wasser gegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, wird 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan zugegeben. Dann werden Suncolloid AMT-130S und Ethylenglykolmonoethylether zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Die Itaconsäure wird zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Das Natriumacetat wird allmählich zu dem homogenen Gemisch gegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dow Corning 193 wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

Beispiel 5

	Gew.-Teile
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	12,50
Methyltrimethoxysilan	4,40
Destilliertes Wasser	2,51
Eisessig	0,36
2,2'-Biphenylcarbonsäure	3,59
Natriumacetat (10%ige wäßrige Lösung)	2,39
Suncolloid AMT-130S	43,21
Dow Corning 190 (10% in n-Butanol)	0,15
Ethylenglykolmonoethylether	<u>30,89</u>
Insgesamt	100,00

Der Eisessig wird zu dem destillierten Wasser gegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, werden 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Methyltrimethoxysilan zugegeben. Dann werden Suncolloid AMT-130S und Ethylenglykolmonoethylether zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. 2,2'-Biphenyldicarbonsäure wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Natriumacetat wird allmählich zu dem homogenen Gemisch zugegeben. Dow Corning 190 wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

Beispiel 6

	Gew.-Teile	
3-Glycidoxypopyltrimethoxysilan	16,0	5
Destilliertes Wasser	3,7	
Eisessig	0,4	
2,2'-bis(4-Hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A)	3,7	
Ammoniumperchlorat (10%ige wäßrige Lösung)	0,4	
Suncolloid AMT-130S	50,0	10
Dow Corning 190 (10% in n-Butanol)	0,4	
Isopropylalkohol	25,4	
Insgesamt	100,0	15

Der Eisessig wird zu dem destillierten Wasser gegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, wird 3-Glycidoxypopyltrimethoxysilan zugegeben. Dann werden Suncolloid AMT-130S und Isopropylalkohol zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Bisphenol A wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Eine wäßrige Ammoniumperchloratlösung und Dow Corning 190 werden zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

Beispiel 7

	Gew.-Teile	
3-Glycidoxypopyltrimethoxysilan	27,5	
Destilliertes Wasser	6,3	
Eisessig	0,6	
4,4'-Biphenyldicarbonsäure	6,3	30
Dibenzylamin	4,2	
Dow Corning 190 (10% in n-Butanol)	0,4	
Ethylenglykolmonoethylether	54,7	
Insgesamt	100,0	35

Der Eisessig wird zu dem destillierten Wasser zugegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, wird 3-Glycidoxypopyltrimethoxysilan zugegeben. Dann wird Ethylenglykolmonoethylether zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. 4,4'-Biphenyldicarbonsäure wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Dibenzylamin wird allmählich zugegeben und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dow Corning 190 wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

Beispiel 8

	Gew.-Teile	
3-Glycidoxypopyltrimethoxysilan	32,0	
Destilliertes Wasser	7,4	
Eisessig	0,8	50
2,2'-bis(4-Hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A)	7,4	
Magnesiumperchlorat (10%ige wäßrige Lösung)	0,6	
Dow Corning 190 (10% in n-Butanol)	0,4	
Isopropylalkohol	51,4	55
Insgesamt	100,0	

Der Eisessig wird zu dem destillierten Wasser zugegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, wird 3-Glycidoxypopyltrimethoxysilan zugegeben. Dann wird Isopropylalkohol zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Bisphenol A wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Eine wäßrige Magnesiumperchloratlösung und Dow Corning 190 werden unter Bildung eines homogenen Gemisches zugegeben.

Vergleichsbeispiel

		Gew.-Teile
5	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	9,8
	Methyltrimethoxysilan	13,0
	Eisessig	1,4
	Itaconsäure	2,4
10	Nalcoag 1041 (Siliziumdioxidsol, 35% Feststoffgehalt in Wasser, hergestellt von Nalco Chemical Co.)	47,4
	Acetylacetonaluminiumsalz	1,1
	Ethylenglykolmonoethylether	24,9
	Insgesamt	100,0

15 Der Eisessig wird zu einer Dispersion des Siliziumdioxidsols in Wasser gegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, werden 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Methyltrimethoxysilan zugegeben. Dann wird die Hälfte des Ethylenglykolmonoethylethers zugegeben. Anschließend wird die Itaconsäure zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut vermischt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Acetylacetonalumini-
 20 niumsalz wird in der verbleibenden Hälfte des Ethylenglykolmonoethylethers gelöst, und dieses Gemisch wird zu dem obigen homogenen Gemisch gegeben. Das entstehende Gemisch wird vollständig gerührt.

Anwendung auf Linsen und Eigenschaften des Überzugs

25 (1) Substrat mit hohem Brechungsindex

i) Linsensubstrat A

30 Eine flüssige Mischung, welche 20 Gew.-Teile 2-Chlorphenylmaleimid, 20 Gew.-Teile 2,2-bis(3,5-Dibrom-4-methacryloyloxyethoxyphenyl)propan, 30 Gew.-Teile Tribromphenylmethacrylat, 25 Gew.-Teile Diallylsophthalat, 5 Gew.-Teile Tetraethylenglykoldimethacrylat, 1 Gew.-Teil 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol als Ultraviolettlicht-Absorptionsmittel und 2 Gew.-Teile t-Butylperoxy(2-ethylhexanoat) als Radikalpolymerisationsinitiator enthält, wird nach einem an sich bekannten Verfahren verformt (Nd = 1,595).

35 ii) Linsensubstrat B

Linsen werden durch Verformung von MR-6 (einem Polymeren auf Urethanbasis mit hohem Brechungsindex), hergestellt von Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (Nd = 1,594) verformt.

40 (2) Anwendung der Beschichtungsflüssigkeiten

i) Die Linsensubstrate A und B werden in eine 8%ige wäßrige NaOH-Lösung während 30 min eingetaucht, vollständig mit Wasser gewaschen und getrocknet.

45 ii) Jede der Beschichtungsflüssigkeiten wird durch Eintauchen der Substrate bis zu einer Aufnahmegeschwindigkeit von 25 cm/min zum Beschichten verwendet.

iii) Die Substrate werden bei Raumtemperatur während etwa 20 min getrocknet, und in der Hitze bei 120°C während 60 min gehärtet.

50 (3) Verfahren für die Messung des Brechungsindex

Messung erfolgte mit einem Abbe-Refraktometer nach einem an sich bekannten Verfahren.

(4) Verfahren für die Messung der Beschichtungsdicke

55 Bestimmt mit einem Spektrofotometer nach einem an sich bekannten Verfahren.

(5) Kreuzschnitt-Test

60 Ausgeführt nach dem Kreuzschnitt-Adhäsionstest JIS K5400.

(6) Stahlwolletest

Die beschichteten Proben werden mit Stahlwolle # 0000 für einen relativen Vergleich gerieben.

65 In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der durchgeführten Tests für die oben beschriebenen Überzüge dargestellt.

Tabelle 2

Linsen- substrat	Beschich- tungsdicke (μm)	Brechungs- index (Nd)	Inter- ferenz- ränder	Kreuz- schnitt	Stahl- wolle	
Beispiel 1	A	4,5	1,58	○	100/100	a
	B	4,5		○	dito	
Beispiel 2	A	4,0	1,59	○	dito	a
	B	4,0		○	dito	
Beispiel 3	A	4,3	1,58	○	dito	b
	B	4,3		○	dito	
Beispiel 4	A	4,0	1,56	△	dito	a
	B	4,0		△	dito	
Beispiel 5	A	4,4	1,57	○ - △	dito	
	B	4,4		○ - △	dito	
Beispiel 6	A	4,2	1,57	○ - △	dito	a
	B	4,2		○ - △	dito	
Beispiel 7	A	4,4	1,56	△	dito	b
	B	4,4		△	dito	
Beispiel 8	A	4,3	1,55	△	dito	b
	B	4,3		△	dito	
Vergleichsbeispiel	A	4,5	1,47	x	dito	a
	B	4,5		x	dito	

Bewertung der Interferenzränder:

○: es werden keine beobachtet

○ - △: es werden sehr geringe beobachtet

△: es werden geringe beobachtet

x: man erkennt sie klar

Bewertung mit der Stahlwolle

a: ausgezeichnet

b: in gewissem Ausmaß nicht zufriedenstellend.

Zusätzlich wird die gemäß Beispiel 4 erhaltene Beschichtungsflüssigkeit auf ein Linsensubstrat B aufgetragen und entsprechend dem zuvor beschriebenen Verfahren gehärtet. Die Färbeeigenschaften der entstehenden Linse wurde nach den folgenden Verfahren bestimmt. Eine 1%ige wäßrige Lösung von BPI Sun Brown wird auf 90°C erhitzt, und die obige Linse wird in diese Lösung während 10 min eingetaucht, herausgenommen und mit Wasser gewaschen. Die Linse zeigte eine 35%ige Durchlässigkeit von sichtbarem Licht und ausreichende Färbungseigenschaften.

Patentansprüche

1. Kratzresistente Überzugszusammensetzung, die einen Überzug mit hohem Brechungsindex auf einem transparenten festen Material ergeben kann, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Überzugszusammensetzung die folgenden Komponenten (A) bis (E) enthält:

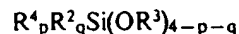
(A) 100 Gew.-Teile einer Epoxygruppe enthaltenden Siliziumverbindung der allgemeinen Formel



worin R^1 eine Epoxygruppe enthaltende Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, R^2 eine Alkyl-, Alkenyl-, halogenierte Alkylgruppe, die je 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten oder eine halogenierte Arylgruppe bedeutet, R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Acyl- oder Alkylacylgruppe, die je 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, bedeutet, und n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet,

oder ein Partialhydrolyseprodukt davon,

(B) 0 bis 100 Gew.-Teile einer organischen Siliziumverbindung der allgemeinen Formel



worin R^2 und R^3 die bei (A) gegebenen Definitionen besitzen, R^4 eine Alkyl- oder halogenierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder halogenierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Methacryloxyalkylengruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder eine Ureidoalkylen-, aromatische Ureidoalkylen-, halogenierte aromatische Alkylen- oder eine Mercaptoalkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, p eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und q eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet,

oder ein Partialhydrolyseprodukt davon,

(C) ein Metalloxidsol, welches 0 bis 130 Gew.-Teile von mindestens einem Metalloxid, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Antimonoxid, Zinnoxid und Titanoxid, enthält,

(D) 0,25 bis 30 Gew.-Teile einer polybasischen Carbonsäure oder einem Anhydrid davon, oder eine Bispheno-

nolverbindung, und

(E) 0,01 bis 30 Gew.-Teile eines Härtungskatalysators.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (D) eine polycyclische aromatische Dicarbonsäure oder ein Anhydrid davon, oder eine polycyclische halogenierte aromatische Dicarbonsäure oder ein Säureanhydrid davon, ist.

3. Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Beschichten eines transparenten festen Materials mit einer Überzugszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2 als schichtbildende Komponente beschichtet worden ist.